

## 電解重合ポリアニリン膜の作成と エレクトロ・クロミック (EC) 特性

藤村 浩一\*・飯田 義直\*\*

### Production of Poly-Aniline Films and the Film EC Characteristic

Kouichi FUJIMURA\* and Yoshinao IIDA\*\*

#### ABSTRACT

The poly-Aniline films was made by the electro-polymerization with five kinds electrolytes components (I~V) on the glass having the NESA conductive electrode. In the result, the relation of the poly-Aniline polymerization total charge and the polymerization voltage rising speed (voltage is rose from 0[V] to 2[V], rising speed (1~30 [mV/s])) is know clearly, and this relation have 3 types. The poly-Aniline films be made in the electrolyte componetes (I and IV, V) show the electro-cromic phenomenon (EC) in the supporting electrolyte HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> having the NESA or Pt electrode. When the Pt electrode, the EC is occur lower voltage than the NESA electrode. In this paper, the relation between the EC transmittance spectrum and the applied voltage is described. But, the polymerization films be made in the electrolyte components (II and III) is not occur EC characteristic, however, this film have the expected electro-motive force characteristic, and this characteristic will be reported in other paper.

キーワード：電解重合，ポリアニリン，エレクトロ・クロミック。

Keywords: electro-polymerization, poly-Aniline, electro-cromic.

#### 1. まえがき

近年、電解重合法によるポリアニリン膜は、優れたエレクトロ・クロミック (EC) および2次電池としての特性が期待される事から注目され、盛んに研究されている<sup>(1,2)</sup>。しかし、ポリアニリンはポリピロール、ポリチオフェンなどと異なり、ポリアニリン膜はその構造が複雑であるため、電解重合時の電解液あるいは電解方法などにより、構造の相違する膜が生成され、特性の相違も生じる事が知られている<sup>(3)</sup>。これらの相違についての説明は、ほとんどなされていない。

本論文では、5種類の重合電解液を用いて、定速度電圧上昇法で電解重合を行い、ポリアニリン膜を生成し、その生成時の特性の相違などを明らかにし、また、それぞれの生成後のポリアニリン膜の可視光透過率及びEC特性の相違などを明らかにした。その結果、2種類の重合電解液によるポリアニリン膜は、従来報告されているEC特性とはほぼ同様な特性<sup>(1)</sup>を示したが、他の1種は、これと異なったEC特性を示した。また、他の2種の重合電解液による膜は、ECを示さなかった。

\* 工学研究科在学

\*\* 電子・電気工学科

## 2. ポリアニリン膜の作成方法

ポリアニリン膜の作成には、電解重合法が用いられた。この電解重合法<sup>(4)</sup>には、2電極法と3電極法があるが、本研究では3電極法が用いられた。

### 2. 1 電解重合膜作成装置の説明

研究に用いられた電解重合膜作成装置の概略図は、図1に示すごとくである。図1において2はポテンシオガルバノスタットで、電解重合作用電解槽（図1には電解槽と記してある）の参照電極を0電位としてポテンシオ式に電圧を調整する装置である。また、図1の3はファンクションジェネレーターであり、本実験では2の電源として用いられた。図1の1は電解重合時の電荷量を計測するクーロン・アンペアメーターである。図1の4は電荷量と重合電圧の関係を記録するX-Yレコーダーである。

### 2. 2 重合膜作成方法

ポリアニリン膜は、NESAガラス（25mm×75mm，10Ω/□）に25mm×40mmの大きさに作成される。このNESAガラスを作用電極とし、対電極は図1の電解槽中心に配置された白金電極（10mm×20mm）である。

電解重合を行う前に、溶解酸素の除去のために図1の窒素ガスがPt電極部より電解重合電解液中に流入され、更に重合時には他の部所から微量注入された。

電解重合には、定電圧印加法、定電流印加法などが用いられているが、本研究では定速度電圧上昇法が用いられ、図1のファンクションジェネレーターから供給された。実験に用いられた電圧上昇速度は、1, 5, 10, 20, 30 (mV/sec) であり、0～2 (V) までの電圧が印加された。また、多くの試料では10 (mV/sec) が採用され、重合時の温度は、いずれも室温で20～25 (℃) であった。

また、ポリアニリン電解重合膜の作成に用いられた電解液の組成は、次に示すごとくである。〔いずれも純水500 (cc) に対する添加量を示す。〕

組成Ⅰ：	塩酸 18.25(g)	アニリン 9.13(g)	
組成Ⅱ：	塩酸 9.13(g)	アニリン 9.13(g)	
組成Ⅲ：	塩酸 18.25(g)	アニリン 18.62(g)	
組成Ⅳ：	塩酸 9.13(g)		塩酸アニリン 12.96(g)
組成Ⅴ：	塩酸 9.13(g)	アニリン 23.28(g)	塩酸アニリン 25.92(g)

また、試料の電解重合条件は、電解重合電解液組成（以後、組成と略す。）の記号Ⅰ～Ⅴと電解重合電圧上昇速度（以後、電圧上昇速度と略す。）を示す数字を用い、例えばⅠ-10の様に示される。ポリアニリン膜は成生後、純水で洗浄され、その後、熱風で乾燥された。

## 3. 電解重合特性

電解重合時における特性として各組成に対し、重合電荷量と電圧及び電圧上昇速度の関係が検討された。重合時に、電圧が0.7～0.8 (V) までは、ほとんど重合電荷量は0 (C) であった。図2は代表的な例としてⅤ-10，Ⅰ-10，Ⅱ-10の電解重合時電荷量と電圧の関係を示すものである。組成Ⅲの電荷量-電圧特性

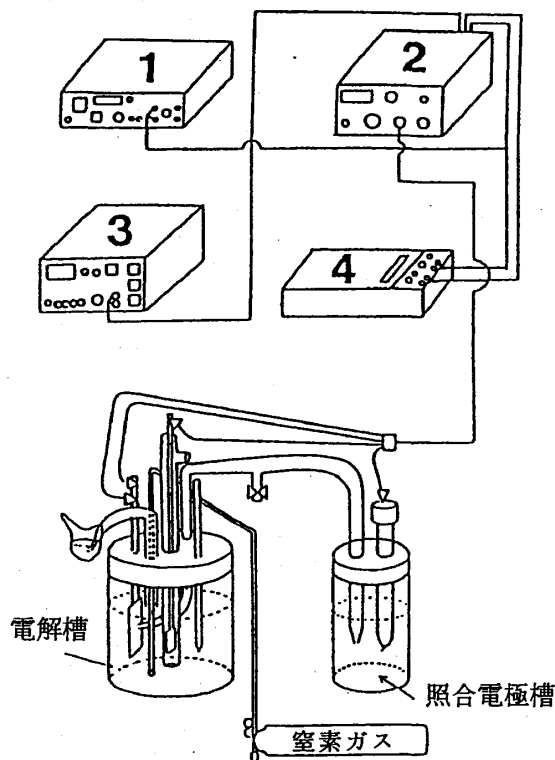


図1. 電解重合膜作成装置の概要図

Fig1. Schematic diagram of electro-polymerization equipment.

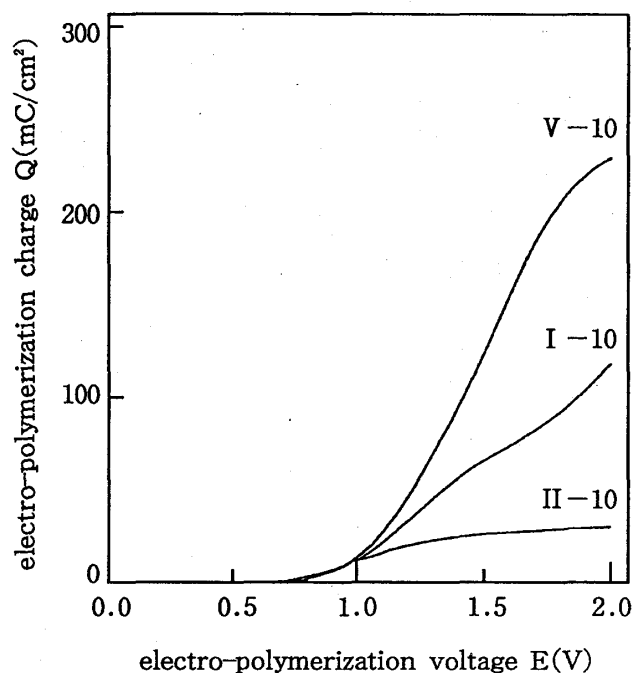


図2. 電解重合電荷量と電解重合電圧との関係

Fig2. Relation between electro-polymerization charge and electro-polymerization voltage.

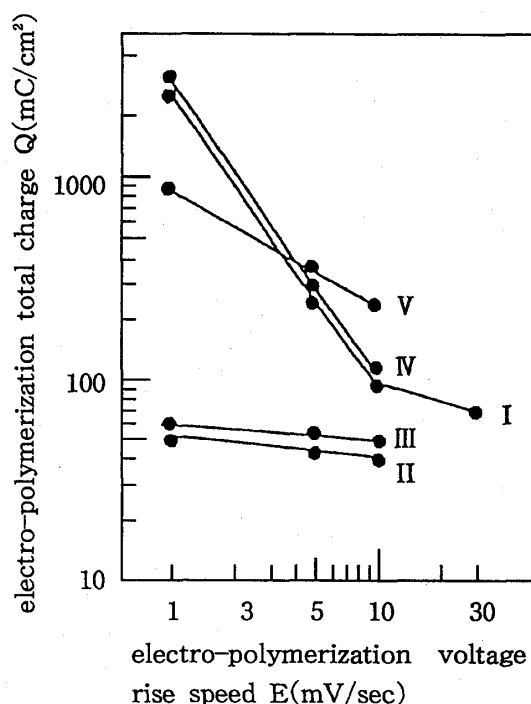


図3. 電解重合総電荷量と電解重合電圧上昇速度との関係

Fig3. Relation between electro-polymerization total charge and electro-polymerization voltage rise speed.

は組成IIと類似であり、また組成IVのそれは組成Iとほぼ同様な特性を示した。

また、電圧上昇速度が1 (mV/sec) では組成I, IVの場合電荷量は、電圧が0.8~0.9 (V) 位から急激に増大し、電圧が2 (V) に達した時には、電荷量が2300~2800 (mC/cm<sup>2</sup>) となり、組成Vの場合は電圧が2 (V) に達した時の電荷量は1000 (mC/cm<sup>2</sup>) 程度であった。各組成について、電圧上昇速度と電圧が2 (V) に達した時の総電荷量との関係は図3に示す様な特徴的な特性を示している。即ち、総電荷量と電圧上昇速度との関係は両対数グラフで表すと、いずれの組成に対しても、直線的な関係を示すことが明かになった。また、これらの関係は組成I, IVでは図3から明かな様に急激な変化を示し、組成Vでは緩やかな変化を示し、また、組成II, IIIでは総電荷量は電圧上昇速度にほとんど影響されない特性を示した。

この様な重合時の特性は、重合後のポリアニリン膜の諸特性にも関連していることが明かにされた。即ち組成I, IVにより合成された試料は、従来知られているEC特性<sup>(1)</sup>と類似な特性を示したが、組成Vで成膜された試料は、これと相違したEC特性を示した。また、組成II, IIIによる試料のEC特性は観測されなかったが、起電力に期待される特性を示した。(これについては、別に報告する予定である。)

更に、総電荷量と膜厚との関係は図4に示すごとくであり、組成との関係には見いだされず、膜厚は電解重合における総電荷量に比例することが分かった。図4において、AはIV-10, BはI-20, CはIV-5, DはI-5, EはV-5で成膜した試料に対するものである。[それぞれの膜厚は、Aの場合0.3319 (μm), Bの場合0.5347 (μm), Cでは1.1621 (μm), Dでは1.2693 (μm), Eについては2.6682 (μm) である。]

また、この膜厚は表面粗さ計を用い、基板との段差の測定により求められた。これらの関係は、総電荷量をQ (C/cm<sup>2</sup>)、膜厚をt (μm) とした時ほぼ、 $t = 8 \times Q$ なる関係をとる。

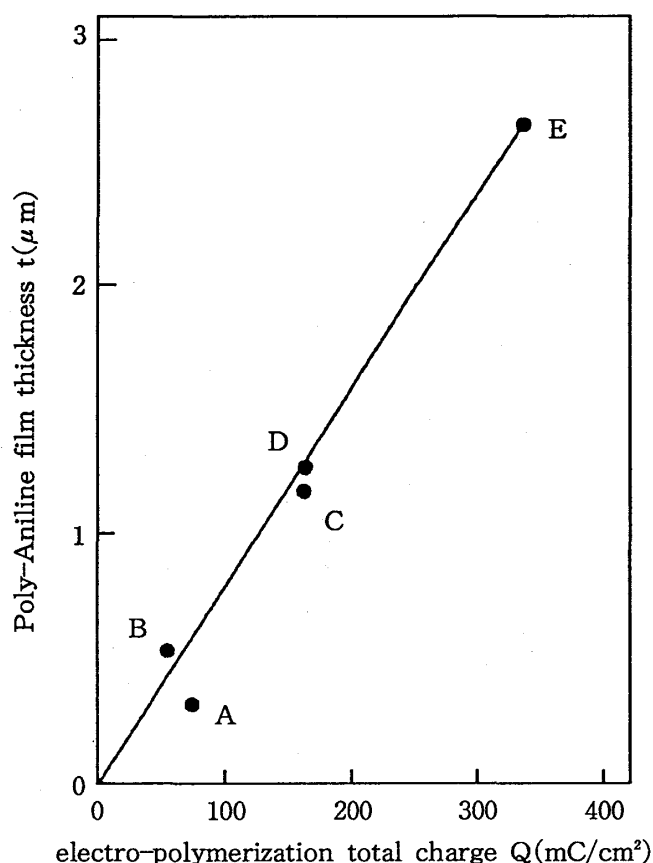


図4. ポリアニリン膜厚と電解重合総電荷量との関係

Fig4. Relation between poly-Aniline film thickness and electro-polymerization total charge.

#### 4. 重合膜の可視透過率

電解重合電解液の各組成を用いて、種々なる電圧上昇速度で作成されたポリアニリン膜の成膜後の可視光透過率380~800 (nm) が測定された。図5は、II-10, I-10, V-10についての相対透過率の波長スペクトルを示すものである。

また、組成IIIのものは、図5の組成IIと極めて類似の特性を示し、組成IVによる試料は図5の組成Iと類似な特性を示した。

電圧上昇速度を変えた場合にも、組成が同一の場合には、相対透過率は、ほぼ同様なスペクトルを示した。

組成I, IVによるポリアニリン膜の透過率の様に600(nm)付近に最大値を有している場合には、後述するように、従来知られている<sup>(1)</sup>EC特性を示した。

一方、試料の成膜後の透過率のスペクトルは最大値を示さず、500(nm)以上の長波長側では、ほぼ一定の値を示し、500(nm)以下の波長では、緩やかに減少している組成II, IIIによる試料はEC特性を示さなかった。また、組成Vによるポリアニリン膜は700(nm)付近から透過率の急激な減衰が測定された。このような試料は、従来知られているEC特性<sup>(1)</sup>と相違する特性を示した。

これらの重合膜の肉眼による色彩は、組成I, IVが黄緑色、組成II, IIIが灰白色、組成Vは茶色であった。

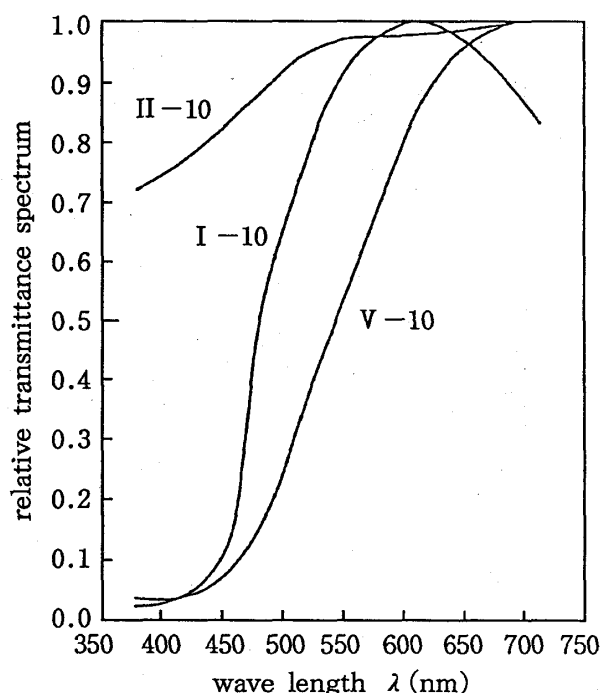


図5. 電解重合ポリアニリン膜の可視透過率

Fig5. Visible light transmittance spectrum of the poly-Aniline film.

## 5. エレクトロ・クロミック特性

前述したごとく、ポリアニリン膜の成膜後の可視光透過率測定後、EC特性の実験は、次の様にして行われた。

### ①. EC特性実験槽

ポリアニリン膜 (25mm×75mm, NES Aガラス板に約25mm×40mmに成膜) と対向電極との間隔10 (mm) となる様な実験槽をアクリル板で作成した。

②. この実験槽に配置したポリアニリン膜と対向電極間に支持電解液を満たし、両電極間に電圧を印加し、EC特性の実験が行われる。

③. ポリアニリン膜が正電圧の場合は酸化、負電圧の場合は還元となり、この酸化還元によりポリアニリン膜の色彩が変化してEC特性を示す。

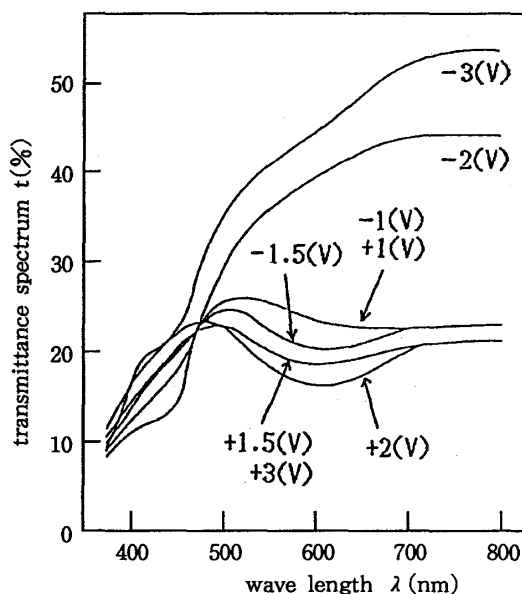
④. EC特性による色彩の変化は目視により観察されるが、その可視透過率スペクトルを明かにするため、それぞれの電圧を約30秒程度印加し、色彩の変化を確かめた後、前述の実験槽からポリアニリン膜を取り出し、水洗乾燥後に波長380～800 (nm) において5 (nm) 毎に、その透過率が測定される。

⑤. ④の実験が行われた後、再び、別の電圧を印加して、④と同様な実験を繰り返した。

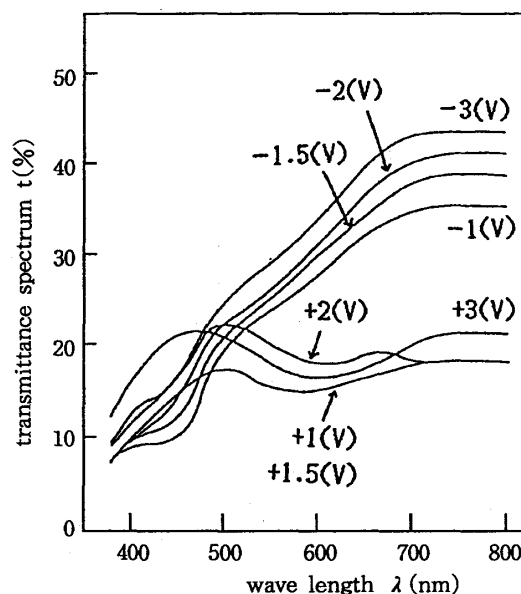
⑥. 支持電解液は、主として塩酸水溶液 1 (mol/l) が用いられた。(この他、ホルムアルドキシムトリマー:  $C_3H_9N_3 \cdot HCl$ 、及び希硫酸の場合にもEC特性が目視により観察された。)

図6は、IV-10の試料について対向電極としてPtおよびNES Aガラスが用いた場合のEC特性を示したものである。図6 (a) は、NES Aガラス対向電極の場合であり、図6 (b) はPt対向電極の場合が示されている。図6から明かなように、Pt電極の場合は印加電圧1 (V) でもEC特性を示しているが、NES A膜電極の場合は、1 (V)、1.5 (V) においては、著しい色彩の変化は示さず、2 (V) 以上でEC特性を示している。

また、図6から分かるように、正電圧が印加され酸化された場合、長波長側の透過率は減少し、波長450～500 (nm) の波長における透過率に最大値が表れる。負電圧の印加で還元された場合には、長波長側での透



(a). NESA opposite electrode



(b). Pt opposite electrode

図6. ポリアニリン膜透過光のエレクトロクロミック特性 (組成Ⅳ)

Fig6. Electro-cromic characteristic of poly-Aniline film transmittance light. (classⅣ)

過率が増大する。これらの傾向は、Pt, NESA電極、いずれの場合も同様である。また、酸化における色彩は目視により青紫色を示し、還元においては、透明な茶褐色を示していた。

また、酸化、還元後のいずれの透過率スペクトルも、成膜後のスペクトルと相違している。

組成Ⅳにより成膜された試料は、重合時の他の電圧上昇速度 1.5 (mV/sec) の場合にもⅣ-10と、ほぼ同様なEC特性を示した。

また、Ⅳ-10で作成したポリアニリン膜2枚を対向して、支持電解液中に配置し、正負3(V)の電圧を交互に切り換えて印加した場合、正電圧側は青紫色に、負電圧側は茶褐色に、それぞれ、交互に色変化を示すことが観察された。この様な現象はポリアニリン膜と、他の色彩のEC特性を示す膜〔例えば、フェニレンジアミン (赤色のEC膜)<sup>(3)</sup>と対向することにより、青紫色と赤色との2色EC素子の作成が可能なることを示唆している。

また、図7は、Ⅰ-10による試料のEC特性 (NESAガラス電極) を示すもので、図6のⅣ-10と類似のEC特性であることが分かる。また、他の電圧上昇速度によるポリアニリン膜もⅣ-10の場合と同様な特性を示した。これらの組成Ⅰ, ⅣによるEC特性は、従来知られているポリアニリン膜の特性<sup>(1)</sup>と類似している。

図8は、組成Ⅴによる試料のEC特性を示したものである。この場合、1.5(V)では、EC特性は観察されなかった。組成Ⅰ, Ⅳによる試料との相違は、酸化時の透過率の最大値の山が長波長側 (450~500nmから600nmへ) に移っている点である。この場合、目視による色彩の変化は、組成Ⅰ, Ⅳの場合と比較すると明瞭でなかった。

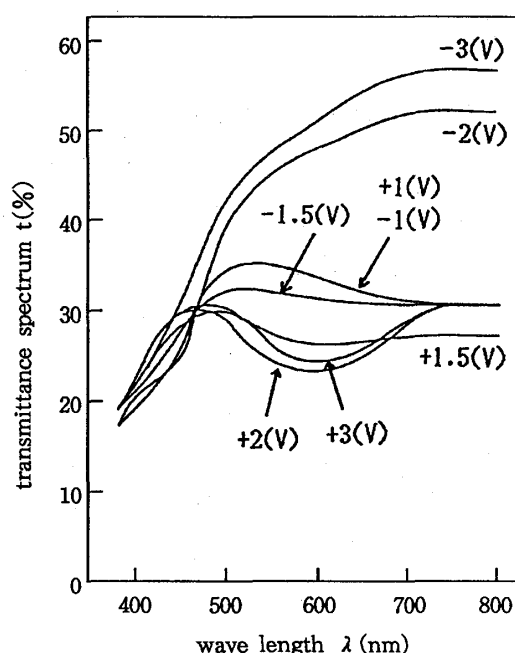


図7. NESAs対向電極によるポリアニリン膜透過光の電クロミック特性 (組成I)

Fig7. Electro-cromic characteristic of poly-Aniline film transmittance spectrum NESAs opposite electrode. (class I)

更に、組成II, IIIも同様に電圧上昇速度により、ほとんど総電荷量が変化しない組成では、EC特性を示さないことも明かにされた。

一方、組成II, IIIの場合は、その起電力特性に期待される特性が得られたが、このことは別に報告する。

## 6. まとめ

本論文は、定速度電圧上昇速度で電解重合 (3電極法) が5種類の電解重合液を用いてなされた場合の生成ポリアニリン膜の相違に対し、それぞれの特性を比較検討している。これらの結果を要約すると、次のごとくである。

- ①. 電解重合特性時における電解重合電荷量は、電解重合電圧が0.7~0.8 (V) 付近までは、重合電荷量は0 (C) であり、その後、増加する。(図2参照)
- ②. 電解重合総電荷量は、組成I, IVでは、電圧上昇速度により著しく変化し、組成Vの場合は、その変化が少なくなり、組成II, IIIの場合、ほとんど変化しない。(図3参照)
- ③. 膜厚は電解重合総電荷量に比例することが明らかになり、総電荷量を $Q$  (C/cm<sup>2</sup>)、膜厚を $t$  (μm) とすると、ほぼ $t = 8 \times Q$ なる関係を示した。(図4参照)
- ④. 成膜後の透過率は、EC特性を示す組成I, Vの場合は、それぞれ600(nm), 700(nm)で最大値を示し、EC特性を示さない組成IIの場合には、最大値を示さない。(図5参照)
- ⑤. 組成I, IVによる電解重合膜の場合について、対向電極にNESAsガラス及びPt電極を用いた場合のEC特性が検討された。その結果、Pt対向電極の場合は、電圧が1 (V) からEC特性を示したが、

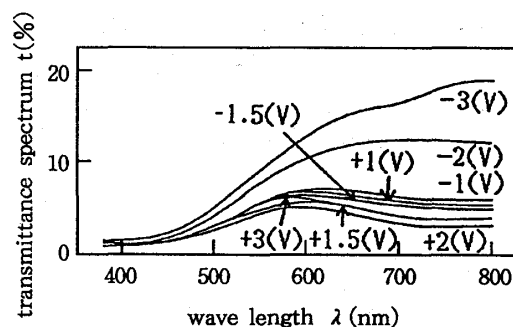


図8. NESAs対向電極によるポリアニリン膜透過光の電クロミック特性 (組成V)

Fig8. Electro-cromic characteristic of poly-Aniline film transmittance spectrum NESAs opposite electrode. (class V)

更に、組成II, IIIの試料についても同様な実験が行われたが、この場合にはEC特性を示さなかった。

これらの実験結果と図3に示された電解重合時の総電荷量と電圧上昇速度との関係との対比が、検討された。図3の組成I, IVの様に電解重合電荷量が電圧上昇速度の増加に伴い急激に減少する特性を示すものは、従来知られているEC特性を示すことが明かになった。また、組成Vの様に、この減少が緩やかな場合には異なったEC特性となることも明かになった。

NE SA ガラス対向電極の場合は2 (V) 以上からEC特性を示した。(図6, 7 参照)

⑥. 組成Vによる電解重合膜は、組成I, IVの場合と相違したEC特性を示した。(図8 参照)

⑦. 組成II, IIIによる電解重合膜はEC特性を示さなかった。

本論文には述べていないが、起電力特性については、別に報告する予定である。

本研究を行うに際し、多大な協力をされた 堀 崇宏、松宮 康晶両君に謝意を表する次第である。

#### 参考文献

- (1) 岡本尚道, 瀬崎伸拓: “導電性高分子ポリアニリンとシリカゲルの複合膜” 信学誌, J73-C-II, 6, pp.365~370(1990-06)
- (2) 大沢利幸, 木村興利, 加幡利幸, 佐村徹也, 吉野勝美: “電気導電性高分子を用いた固体ペーパ2次電池” 信学誌, J75-C-II, 8, pp.391~397(1992~08)
- (3) 山下和男, 木谷 皓: “導電性有機薄膜の機能と設計” pp.91~93, 共立出版 (1991)
- (4) D. K. キリアコウ(著), 松田好晴, 山本 格(訳): “基礎 有機電解合成” pp.10~15, 培風館 (1985)